

## **Особенности структурообразования поверхности полимерных мембран на основе хитозана по данным атомно-силовой микроскопии**

Т.С. Сазанова, К.В. Отвагина, И.В. Воротынцев

*Нижегородский государственный университет им. Р.Е. Алексеева,  
603950, Нижний Новгород, Россия  
yarymova.tatyana@yandex.ru*

С целью выявления механизмов структурообразования модифицированных полимерных мембран на основе хитозана на каждом этапе модификации с помощью метода атомно-силовой микроскопии изучена серия промежуточных образцов.

## **Surface structuring features of polymeric membranes based on chitosan according to atomic force microscopy**

T.S. Sazanova, K.V. Otvagina, I.V. Vorotyntsev

*Nizhny Novgorod State Technical University, 603950, Nizhny Novgorod, Russia*

For to reveal surface structuring mechanisms of modified polymeric membranes based on chitosan, a series of intermediate samples was studied using atomic force microscopy at each modification stage.

Современные мембранные технологии газоразделения относятся к числу энергосберегающих технологий и играют важную роль в различных отраслях промышленности, и, несмотря на то, что развиваются они достаточно давно, потенциал мембранных технологий не исчерпан [1]. Учитывая последние тенденции, дальнейший прогресс в этой области наиболее перспективен в направлении создания модифицированных полимерных мембран с целью придания традиционным полимерным материалам улучшенных свойств, например, селективной проводимости, экологичности, устойчивости к физическим и химическим воздействиям и др.

Главное условие создания модифицированных полимерных мембран с необходимыми свойствами заключается в полной совместимости основного материала (полимера) и добавляемой к нему фазы. Поэтому создание таких полимерных композитов представляет собой высокотехнологичную задачу и требует проведения различного рода научных исследований. Поскольку одним из первых этапов при газоразделении является контакт газовой смеси с поверхностью мембраны, важной задачей является изучение механизмов структурообразования поверхности полимерного композита при модификации. При этом применяемый метод исследования должен нести высокоточную, достоверную и воспроизводимую информацию о поверхности образца без ее разрушения [2]. Таким методом является атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Целью настоящей работы было изучение особенностей структурообразования поверхности полимерных мембран на основе хитозана (ХТЗ), который является перспективным сырьем для создания инновационных полимерных мембран для выделения кислых газов ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ), благодаря комплексу уникальных свойств [3]. Однако широкому применению ХТЗ в технологических процессах препятствуют его недостатки, такие как высокая кристалличность и низкие физико-механические характеристики материалов на его основе. Для того чтобы в полной мере раскрыть потенциал этого полимера в разделении веществ используются различные методы его модификации.

С целью увеличения механической прочности ХТЗ наиболее эффективным подходом является получение сополимеров (блок- и привитых) с синтетическими мономерами. В настоящей работе таким мономером выступал акрилонитрил (АН).

С целью придания ХТЗ специальных транспортных свойств, таких как повышенная сорбционная емкость и проницаемость, эффективным является применение

низкомолекулярных наполнителей (ацетат фуллеренола, ионные жидкости и др.). В настоящей работе в виде таких наполнителей выступали коммерчески доступные ионные жидкости (ИЖ) на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия (bmim) с двумя различными анионами:  $[\text{BF}_4]$  и  $[\text{PF}_6]$ .

Для выявления механизмов структурообразования конечных полимерных мембран на каждом из этапов модификации поверхность промежуточных образцов изучалась с помощью АСМ-метода на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в полуконтактном режиме.

В результате АСМ-сканирования получена серия изображений поверхностей для следующих образцов: чистый ХТЗ, блок- и привитой сополимер ХТЗ с АН (ХТЗ-б-АН и ХТЗ-п-АН, соответственно), ХТЗ-б-АН с добавлением  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  и с добавлением  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ , ХТЗ-п-АН с добавлением  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  и с добавлением  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ . Последние четыре образца являются конечными вариантами модифицированных полимерных мембран.

Согласно АСМ поверхность чистого ХТЗ имеет плотноупакованную мелкозернистую структуру поверхности. Причем при блок- и привитой сополимеризации ХТЗ с АН характер такого рельефообразования остается неизменным, однако структурные зерна поверхности при этом укрупняются. Это свидетельствует о том, что мономер ориентируется на поверхности ХТЗ, как бы обволакивая ее.

АСМ-изображения поверхности сополимеров с ИЖ в поле сканирования  $10 \times 10$  мкм отражают два типа неровностей: а) мелкомасштабные и б) крупномасштабные. Мелкомасштабные неровности представлены в виде зернистой структуры, которая характерна для исходного ХТЗ и его сополимеров с АН. Сохранение характера рельефообразования на мелкомасштабном уровне подтверждает тот факт, что ИЖ химически не взаимодействуют с сополимерами. Крупномасштабные неровности представлены в виде затемненных участков поверхности с разной степенью углубления. Поскольку известно, что макроцепи ХТЗ растворяются в ИЖ, то такие структурные изменения свидетельствуют о том, что часть ХТЗ все же остается на поверхности сополимеров и подвергается действию ИЖ. Причем в случае блок-сополимеров степень этого воздействия меньше, чем в случае привитых.

Таким образом, поэтапное АСМ-сканирование промежуточных и конечных полимерных образцов на основе хитозана позволило установить особенности структурообразования их поверхности, что в свою очередь позволило получить полную картину об этих материалах и принципах их формирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 15-19-10057.

1. M.M. Trubyanov, P.N. Drozdov, A.A. Atlaskin, S.V. Battalov, E.S. Puzanov, A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, V.M. Vorotyntsev, I.V. Vorotyntsev, *Journal of Membrane Science* **530** (2017).
2. T.S. Sazanova, I.V. Vorotyntsev, V.B. Kulikov, I.M. Davletbaeva, I.I. Zaripov, *Petroleum Chemistry* **56**, 5 (2016).
3. K.V. Otvagina, A.E. Mochalova, T.S. Sazanova, A.N. Petukhov, A.A. Moskvichev, A.V. Vorotyntsev, C.A.M. Afonso, I.V. Vorotyntsev, *Membranes* **6**, 2 (2016).